Perfluorierte Alkylverbindungen

Dieses Modul umfasst 50 % der schriftlichen Abiturprüfung.

Aufgaben

Vollständig fluorierte Alkylverbindungen sind organische oberflächenaktive Verbindungen, bei denen die Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst ganz oder zum Teil durch Fluoratome ersetzt worden sind. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (wasserabweisend, atmungsaktiv, sehr stabil) werden sie u.a. bei der Herstellung von Outdoorkleidung eingesetzt. Sie reichern sich allerdings in der Umwelt sowie im menschlichen und tierischen Gewebe an und stehen im Verdacht krebserregend zu sein.
Die wichtigsten Vertreter sind vollständig fluorierte Alkylsulfonsäuren, vollständig fluorierte Carbonsäuren sowie Fluortelomeralkohole (FTOH).

1 Perfluoroktansulfonsäure (Material 1) gilt als krebserregend, ist nicht biologisch abbaubar und reichert sich in der Nahrungskette an. Die Verwendung von Perfluoroktansulfonsäure ist deshalb seit 2020 in der EU verboten. Perfluoroktansulfonsäure wird u. a. durch Perfluorbutansulfonsäure ersetzt.

1.1 Erläutern Sie die wasserabweisende Wirkung der Perfluoroktansulfonsäure ($C_8F_{17}SO_3H$) (Material 1) und vergleichen Sie diese mit der Wirkung von Perfluorbutansulfonsäure ($C_4F_9SO_3H$) (Material 2).

(4 BE)

1.2 Perfluorbutansulfonsäure wird in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Tetrafluorethen und Pentafluoriodethan und anschließender Umsetzung mit Hydrogensulfit (HSO_3^-) hergestellt (Material 2). Diesen Prozess nennt man Telomerisierung.

1.2.1 Benennen Sie das Produkt der Synthesestufe (1) nach der IUPAC-Nomenklatur (Material 2).

(2 BE)

1.2.2 Entwickeln Sie den Reaktionsmechanismus für die Synthesestufe (2) und benennen Sie den Reaktionsmechanismus (Material 2).

(5 BE)

1.2.3 Berechnen Sie die Masse an Perfluorbutansulfonsäure, die man aus 1,00 m³ Tetrafluorethen bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 1,50 bar erhält, wenn die Ausbeute der Reaktion η = 85,0 % beträgt. (M(Perfluorbutansulfonsäure) = 300 g/mol)

(3 BE)

Name, Vorname: ______________________________

1.2.4 Eine andere Variante der Herstellung von perfluorierten Alkylverbindungen ist die sogenannte elektrochemische Fluorierung. Dabei werden alle Wasserstoffatome der Kohlenstoffkette durch Fluoratome ersetzt. Es handelt sich um die Elektrolyse einer Lösung, die neben einer Sulfonsäure auch Fluorwasserstoff (HF) enthält.
Entwickeln Sie die Teilreaktionen, die an Anode und Kathode ablaufen, sowie die Gesamtreaktionsgleichung bei der Reaktion von Butansulfonsäure mit Fluorwasserstoff.

Hinweis: Bei der Elektrolyse beobachtet man eine Gasentwicklung. Gehen Sie vereinfachend davon aus, dass die Sulfonsäuregruppe unverändert bleibt.

(6 BE)

2 Der Fluoridgehalt von fluorierten organischen Verbindungen wie Perfluorbutansäure (PFBS, $M(C_4HO_2F_7)$ = 214 g/mol) kann durch das sogenannte Hydropyrolyse-Verfahren bestimmt werden. Dabei wird die Substanz unter kontinuierlicher Zufuhr von Sauerstoff und Wasser bei Temperaturen von 900–1 000 °C verbrannt. Es entstehen Kohlenstoffdioxid und Fluorwasserstoff.

2.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Hydropyrolyse von PFBS.

(3 BE)

2.2 Bei der Verbrennung von 0,63 g einer perfluorierten Substanz entstehen 0,41g HF und 0,52 g CO_2.
Berechnen Sie die Stoffmengen an Fluor F und Kohlenstoff C, die sich aus der Verbrennung ergeben. Berechnen Sie weiterhin die Stoffmengen an F und C in der Probe unter der Annahme, dass es sich um PFBS handelt.
Beurteilen Sie anhand der Ergebnisse, ob es sich bei der Substanz um PFBS handeln kann.

(5 BE)

3 Fluortelomeralkohole (FTOH) in Outdoor-Bekleidungsgeschäften
Im Jahr 2015 hat Greenpeace geprüft, ob und wie viele flüchtige perfluorierte Alkylverbindungen aus Kleidungsstücken ausdünsten. Dazu wurden Luftproben in Outdoor-Bekleidungsgeschäften genommen und anschließend mittels Gaschromatographie (GC) untersucht. Gefunden wurden insbesondere Fluortelomeralkohole, von denen der Vertreter 6:2 FTOH (Material 3) quantitativ bestimmt wurde.
Für die Analyse der Raumluft wurde diese mit einem konstanten Luftstrom von 9 L / min für 30 Stunden durch eine sogenannte Festphasenextraktionskartusche (SPE-Kartusche) gesaugt (Material 4). Die gesammelte Probe wurde anschließend mit 2 mL Methyl-*tert*-butylether (MTBE) extrahiert und mittels GC untersucht. Die Messung wurde 6-mal wiederholt. Der Gaschromatograph ist mit einem Split/Splitless-Injektor ausgestattet (Material 5).

3.1 Beschriften Sie die Abbildung des Split/Splitless-Injektors in Material 5 und erläutern Sie das Funktionsprinzip. Erörtern Sie, ob bei der Analyse splitless oder mit geöffnetem Split gearbeitet werden sollte.

(8 BE)

3.2 Prüfen Sie, ob es sich bei dem Wert von 5695 (Material 6) um einen signifikanten Ausreißer handelt.

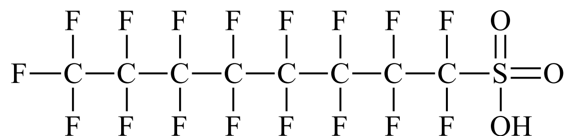
(4 BE)

3.3 Bestimmen Sie mithilfe von Material 6 die Massenkonzentration β(6:2 FTOH) in der Raumluft und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit der Grafik in Material 7.

(10 BE)

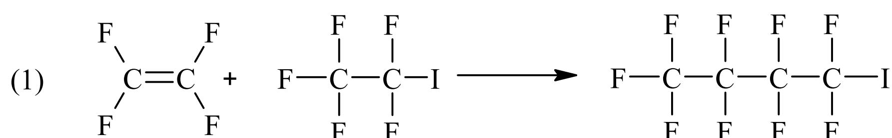
Material 1

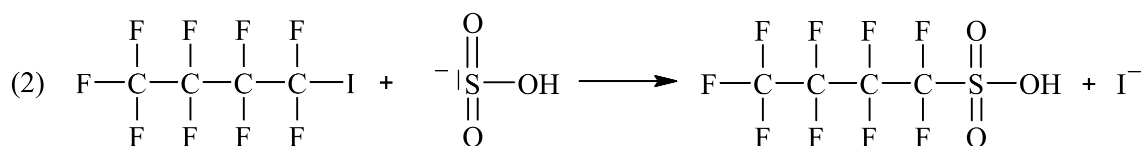
Strukturformel von Perfluoroktansulfonsäure



Material 2

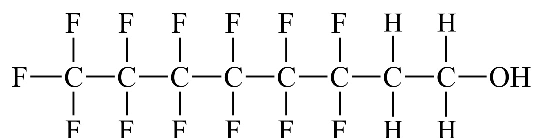
Synthese von Perfluorbutansulfonsäure





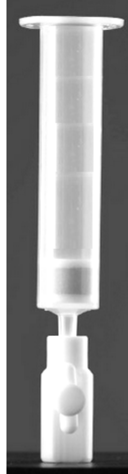
Material 3

Strukturformel von 2-Perfluorhexylethanol (6:2 FTOH)



Material 4

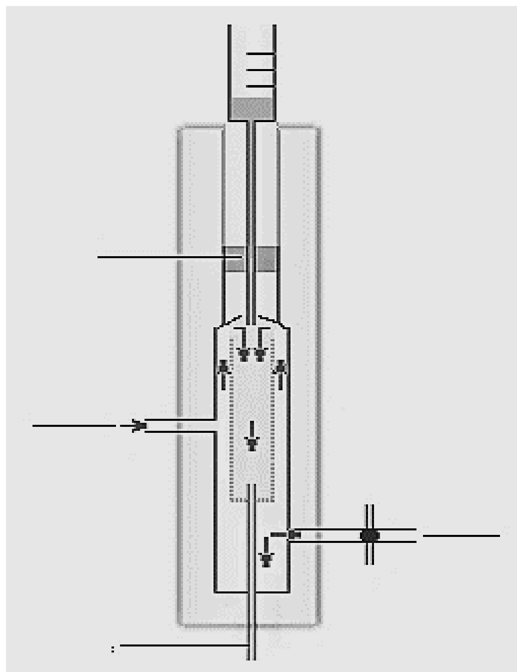
Festphasenextraktionskartusche (SPE-Kartusche) zum Sammeln von Luftproben



https://www.biotage.com/product-page/isolute-env, (abgerufen am 21.02.2019).

Material 5

Funktionsskizze eines Split-/Splitless-Injektors



http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_probenaufgabe.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/direkt/split/splitinjgcm66ht0600.vscml.html (abgerufen am 04.10.2021)

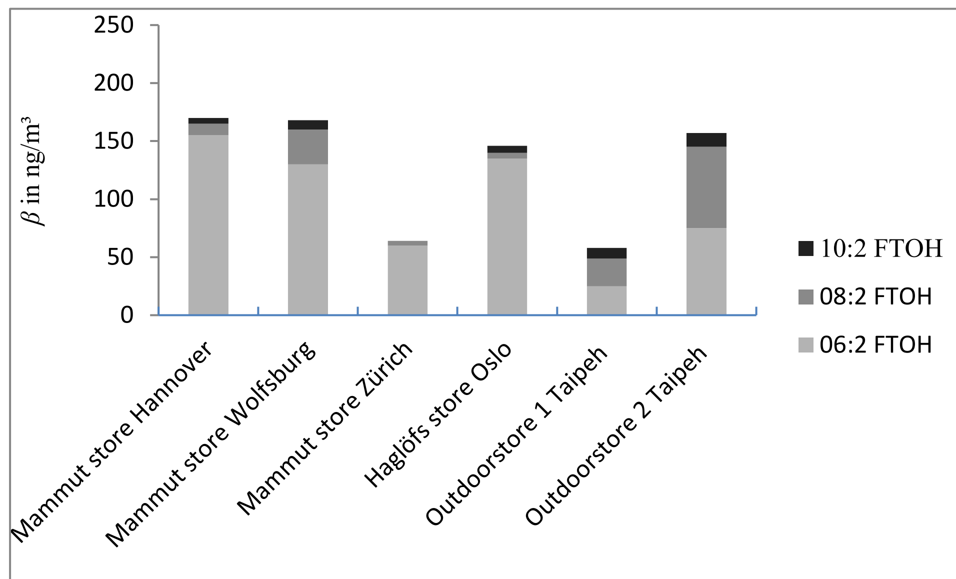
Material 6

Messwerte für die Bestimmung von 6:2 FTOH in der Raumluft

β(6:2 FTOH) in mg/L	**Peakfläche A in cts**
0,5	2230
1,0	4220
1,5	6440
2,0	8640
2,5	10800
Probe	5673 / 5680 / 5667 / 5671 / 5695 / 5682

Material 7

PFC-Langzeitmessungen in Outdoor-Geschäften in Europa, Konzentrationsangaben in ng/m³



https://www.greenpeace.de/presse/publikationen/es-liegt-was-der-luft, S. 13 (abgerufen am 10.07.2019).